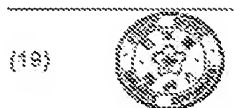




1 / 1 OrderPatent



(19)

JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2003238997 A

(43) Date of publication of application: 27.08.2003

(51) Int. Cl. C11D 10/02

C11D 1/62, C11D 3/37, C11D 3/40, C11D 17/00, C11D 17/08

(21) Application number: 2002046120

(22) Date of filing: 22.02.2002

(71) Applicant: KAO CORP

(72) Inventor: KOMATSU YOSUKE  
AIHARA SHIN  
TSUKUDA KAZUKUNI(54) CONCENTRATED LIQUID CLEANING AGENT  
FOR FLUSH TOILET

## (57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a concentrated liquid cleaning agent for a flush toilet which is suitably used for a flushing autocleaner, does not bring about the problem of causing cloudiness, separation, precipitation and the like even when a colorant is incorporated therein and, in addition, imparts a high stainproofing effect.

**SOLUTION:** The concentrated liquid cleaning agent for a flush toilet comprises (a) 2-35 mass% polymer having a ratio of a monomer unit having a quaternary ammonium group to the total monomer units of 10-100 mol% and a weight average molecular weight of 1,000-5,000,000, (b) 2-35 mass% compound having at least one quaternary ammonium group and at least one 8-18C alkyl group, and (c) 0.1-2 mass% colorant having at least one sulfonic acid group in the molecule.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(18) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-238997

(P2003-238997A)

(43) 公開日 平成15年8月27日 (2003.8.27)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード(参考)
C 1 1 D 10/02		C 1 1 D 10/02	4 H 0 0 3
1/62		1/62	
3/37		3/37	
3/40		3/40	
17/00		17/00	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-46120(P2002-46120)

(22) 出願日 平成14年2月22日 (2002.2.22)

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 小松 伸介

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

(72) 発明者 相原 伸

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

(74) 代理人 100063897

弁理士 古谷 憲 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水洗トイレ用濃縮液体清浄剤

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 着色料を配合しても、白濁、分離、沈殿が生じるなどの問題を引き起こさず、しかも高い防汚効果を付与できる水洗オートクリーナーに好適な水洗トイレ用濃縮液体清浄剤を提供する。

【解決手段】 (a) 4級アンモニウム基を有するモノマー単位の比率が全モノマー単位に対して10～100モル%である重量平均分子量が1,000～6,000の重合体を2～35質量%、(b) 1つ以上の4級アンモニウム基及び1つ以上の炭素数8～16のアルキル基を有する化合物を2～35質量%、並びに、(c) 分子中にスルホン酸基を1つ以上含有する着色料を0.1～2質量%含有する水洗トイレ用濃縮液体清浄剤。

## 【特許請求の範囲】

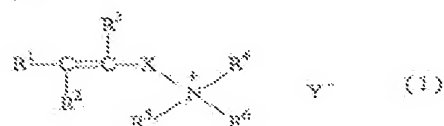
【請求項1】 (a) 4級アンモニウム基を有するモノマー単位の比率が全モノマー単位に対して10～100モル％である重量平均分子量が1,000～6,000,000の重合体を2～35質量％、(b) 1つ以上の4級アンモニウム基及び1つ以上の炭素数8～16のアルキル基を有する化合物を2～35質量％、並びに

(c) 分子中にスルホン酸基を1つ以上含有する着色料を0.1～2質量％含有する水洗トイレ用濃縮液体清浄剤。

【請求項2】 (a) 及び (b) の質量比が (a) / (b) = 1 / 10～3 / 1 であり、かつ (a) 及び (c) の質量比が (a) / (c) = 2 / 1～14 / 1 である請求項1記載の水洗トイレ用濃縮液体清浄剤。

【請求項3】 (a) のモノマー単位が下記一般式 (1) で表される化合物に由来する請求項1又は2記載の水洗トイレ用濃縮液体清浄剤。

## 【化1】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は、それぞれ独立して、水素原子、水酸基又は炭素数1～3のアルキル基である。 $X$ は炭素数1～12のアルキレン基、 $-COOR^7$ 、 $-CONHR^7$ 、 $-OCO R^7$ 、 $-R^8-OCO-R^7$ から選ばれる基である。ここで $R^7$ 、 $R^8$ は、それぞれ独立して、炭素数1～5のアルキレン基である。 $R^4$ は炭素数1～3のアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基。又は $R^1 R^2 C=C(R^3)-X$ である。 $R^5$ は炭素数1～3のアルキル基、ヒドロキシアルキル基、ベンジル基であり、 $R^6$ はヒドロキシ基、カルボキシル基、スルホン酸基もしくは硫酸エステル基で置換されているもよい炭素数1～10のアルキル基又はベンジル基であり、 $R^6$ がアルキル基、ヒドロキシアルキル基又はベンジル基の場合は、 $Y^-$ は陰イオンを示す。又、 $R^6$ がカルボキシル基、スルホン酸基、硫酸エステル基を含む場合、 $Y^-$ は存在せず、 $R^5$ 中のこれらの基は陰イオンとなる。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水洗トイレのフラッシュ毎にタンク内で希釈されて使用されるための水洗トイレ用濃縮液体清浄剤に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】水洗トイレのタンク内の水で希釈して使用する水洗トイレ用の清浄剤としては、通常、有効成分をバインダー物質などで固形状にしたものをトイレタンクの注水部に設置するか、トイレタンク内に直接入れて用いられる。この場

合、薬剤が十分タンク内に存在していることを認知させるために、或いは心理的な清潔感の向上などのために、着色剤を含有させることによってトイレの洗浄水（フラッシュ水）を着色することが行われている。しかしながらこのような固形状の洗浄剤は、有効成分の溶解速度がそれぞれ異なるため、フラッシュ毎に有効成分を設計通りの割合で放出することが難しく、目的の効果を継続することは困難である。これを解決する方法として、液体タイプの水洗トイレ用オートクリーナーを使用することが考えられる。

【0003】一方、水洗トイレ用清浄剤には、汚れが便器上に堆積することを防止する防汚効果が求められている。このような防汚効果を有する清浄剤として特開昭62-260895号には高分子化合物と界面活性剤とを併用した硬質表面用液体水性洗浄剤が開示されている。また特開平9-169995号にはアクリルアミド、ジメチルジアリルカチオン性高分子化合物とカチオン性界面活性剤とを併用したトイレ用液体防汚洗浄剤が開示されている。これら防汚のための技術をオートクリーナーに応用するためには、各成分を濃縮化する必要がある。また着色剤もフラッシュした時の水の色が視覚的に認知できる濃度まで濃縮する必要がある。ところが、高分子化合物及び着色剤を濃縮化した液体タイプの組成物は、白濁や分離を引き起こしたり沈殿が生じるなどの不都合があり、さらに、防汚効果が低下するという問題が生じ、これを解決することが望まれる。

【0004】従って本発明の課題は、着色料を配合しても、白濁、分離、沈殿が生じるなどの問題を引き起こさず、しかも高い防汚効果を付与できる水洗オートクリーナーに好適な水洗トイレ用濃縮液体清浄剤を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、(a) 4級アンモニウム基を有するモノマー単位の比率が全モノマー単位に対して10～100モル％である重量平均分子量が1,000～6,000,000の重合体（以下、

(a) 成分という）を2～35質量％、(b) 1つ以上の4級アンモニウム基及び1つ以上の炭素数8～16のアルキル基を有する化合物（以下、(b) 成分という）を2～35質量％、並びに (c) 分子中にスルホン酸基を1つ以上含有する着色料（以下、(c) 成分という）を0.1～2質量％含有する水洗トイレ用濃縮液体清浄剤に関する。

## 【0006】

【発明の実施の形態】<(a) 成分>本発明の(a) 成分は、4級アンモニウム基を有するモノマー単位（以下、モノマー単位Aとする）を10～100モル％含有する重合体である。

【0007】モノマー単位Aは、4級アンモニウム基（複置であっても良い）を含有するモノマー（以下、モノ

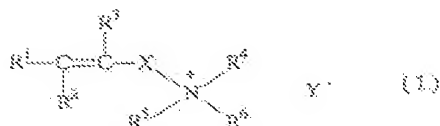
3

モノマーAとする)を重合するか又は3級アミノ基(複数であってもよい)を含有するモノマー(以下、モノマーA'とする)を重合して得られるモノマー単位を4級アンモニウム化することによって得られる。

【0008】モノマーAの好ましい例として、下記一般式(1)の化合物を挙げることができる。

【0009】

【化2】



【0010】(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は、それぞれ独立して、水素原子、水素基又は炭素数1～3のアルキル基である。Xは炭素数1～12のアルキレン基、-COOR<sup>1</sup>、-CONHR<sup>1</sup>、-OCOR<sup>1</sup>、-R<sup>1</sup>-OCO-R<sup>1</sup>から選ばれる基である。ここでR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、炭素数1～5のアルキレン基である。R<sup>4</sup>は炭素数1～3のアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基。又はR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>C=C(R<sup>3</sup>)-Xである。R<sup>5</sup>は炭素数1～3のアルキル基、ヒドロキシアルキル基、ベンジル基であり、R<sup>6</sup>はヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホン酸基もしくは硫酸エステル基で置換されていてもよい炭素数1～10のアルキル基又はベンジル基であり、R<sup>6</sup>がアルキル基、ヒドロキシアルキル基又はベンジル基の場合は、Y<sup>-</sup>は陰イオンを示す。また、R<sup>6</sup>がカルボキシ基、スルホン酸基、硫酸エステル基を含む場合、Y<sup>-</sup>は存在せず、R<sup>6</sup>中のこれらの基は陰イオンとなる。Y<sup>-</sup>の陰イオンとしては、ハロゲンイオン、硫酸イオン、炭素数1～3のアルキル硫酸エステルイオン、炭素数1～3のアルキル基で置換されていてもよい芳香族スルホン酸イオン、ヒドロキシイオンを挙げることができる。)

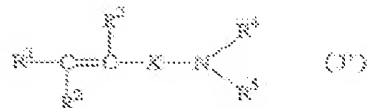
【0011】これらの中でもアクリロイル(又はメタクリロイル)アミノアルキル(炭素数1～5)-N、N、N-トリアルキル(炭素数1～3)4級アンモニウム塩、アクリロイル(又はメタクリロイル)オキシアルキル(炭素数1～5)-N、N、N-トリアルキル(炭素数1～3)4級アンモニウム塩、N-(ω-アルケニル(炭素数3～10))-N、N、N-トリアルキル(炭素数1～3)4級アンモニウム塩、N、N-ジ(ω-アルケニル(炭素数3～10))-N、N-ジアルキル(炭素数1～3)4級アンモニウム塩が好ましく、特にジアルキルメチルアンモニウム塩が良好である。

【0012】モノマーA'の好ましい例として、下記一般式(1')の化合物を挙げることができる。

【0013】

【化3】

4



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びXは前記記載と同じ。)

【0014】これらの中でもN、N-ジアルキル(炭素数1～3)アミノアルキル(炭素数1～5)アクリレート(又はメタクリレート)、N、N-ジアルキル(炭素数1～3)アミノアルキル(炭素数1～5)アクリルアミド、N、N-ジ(ω-アルケニル(炭素数3～10))-N-メチルアミンが好ましく、ジアルキルメチルアミンが特に好ましい。

【0015】モノマーA'を重合した後、4級アンモニウム化の際に用いられる4級化剤としては、メチルクロリド、メチルブロミド、ベンジルクロリド、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、モノクロロ酢酸又はその塩、クロルスルホン酸又はその塩、3-クロロ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸又はその塩、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、グリンジルエーテルなどを挙げることができる。尚、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、グリンジルエーテルを使用する場合は、予め硫酸、塩酸、炭素数1～12のカルボン酸、アリルスルホン酸などでモノマー単位を中和した後反応させることが好ましい。

【0016】本発明の(a)成分は、モノマー単位A(複数種であってもよい)からなる重合体のみならず、モノマー単位A(複数種であってもよい)と他のモノマー単位(以下、モノマー単位Bとする)とから構成された重合体であってもよい(モノマーA'を使用する場合は、アミン型のモノマー単位を有していてもよい)。この場合、モノマー単位Aとモノマー単位B(複数種であってもよい)との配列様式は、ブロック、交互、ランダム(ランダムを含む)、グラフト型の何れであってもよい。

【0017】モノマー単位Aとモノマー単位Bとから構成される重合体は、例えば、それぞれの前駆体モノマーを共重合することによって得ることができる。この場合、モノマー単位Bとしては、下記のモノマー群(1)～(v)から選ばれるモノマー由来のモノマー単位が好ましく、(i)、(ii)又は(v)記載のモノマー由来のモノマー単位がより好ましく、特に阻害効果の点から、(i)又は(v)のモノマー由来のモノマー単位が最も好ましい。

【0018】(1)アクリル酸又はその塩、メタクリル酸又はその塩、マレイン酸又はその塩、無水マレイン酸、スチレンスルホン酸塩、スルホプロピルメタクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸又はその塩、リン酸モノ-ω-メタクリロイルオキシアルキル(炭素数1～12)から選ばれる陰イオン基

含有化合物

(i) アクリルアミド、N、N-ジメチルアミノプロピルアクリル酸（又はメタクリル酸）アミド、N、N-ジメチルアクリル（又はメタクリル）アミド、N、N-ジメチルアミノエチルアクリル酸（又はメタクリル酸）アミド、N、N-ジメチルアミノメチルアクリル酸（又はメタクリル酸）アミド、N-ビニル-2-カプロラクタム、N-ビニル-2-ピロリドンから選ばれるアミド基含有化合物

(ii) アクリル酸（又はメタクリル酸）アルキル（炭素数1〜5）、アクリル酸（又はメタクリル酸）2-ヒドロキシエチル、アクリル酸（又はメタクリル酸）-N、N-ジメチルアミノアルキル（炭素数1〜5）、酢酸ビニルから選ばれるエステル基含有化合物

(iv) エチレン、プロピレン、N-ブチレン、イソブチレン、N-ペンテン、イソブテン、2-メチル-1-ブテン、N-ヘキセン、2-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、2-エチル-1-ブテン、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、アリルアミン、N、N-ジアリルアミン、N、N-ジアリル-N-アルキル（炭素数1〜5）アミン、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジンから選ばれる化合物。

【0019】(v) 二酸化硫黄。

【0020】モノマー単位Aとモノマー単位Bを有する重合体は前記のような共重合による合成方法の他、モノマー単位Aを含む重合体に前記(i)〜(iv)のモノマー、特に好ましくは前記(i)、(ii)のモノマーをグラフト重合して得てもよいし、前記(i)〜(iv)のモノマーを含む重合体、特に好ましくは前記(i)、

(ii)のモノマーを含む重合体に前記一般式(1)のモノマーをグラフト重合して得てもよいし、前記(i)〜(iv)のモノマーを含む重合体、特に好ましくは前記(i)、(ii)のモノマーを含む重合体に前記一般式(1')のモノマーをグラフト重合した後、これを4級化してもよい。

【0021】本発明の(a)成分を構成する重合体はいかなる重合法によって得てもよいが、ラジカル重合法が特に好ましく、脱状、溶液、又は乳化系にてこれを行うことができる。ラジカル重合は加熱によりこれを開始してもよいが、開始剤として、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス

(N、N-ジメチレンイソブチルアミジン)二塩酸塩、等のアゾ系開始剤、過酸化水素及び、過酸化ベンゾイル、1-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、過安息香酸などの有機過酸化剤、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩、過酸化水素-ドムなどのレドックス開始剤、など既存のラジカル

開始剤を用いてもよいし、光増感剤の存在、又は非存在下での光照射や、放射線照射により重合を開始させてもよい。製造方法としては、特公昭53-25599号公報を参考にすることができる。

【0022】本発明の(a)成分は、モノマー単位Aの単一重合体並びにモノマー単位A及びモノマー単位Bのコポリマーから選ばれる重合体の無数種の混合物であってもよい本発明の(a)成分における、モノマー単位Aの割合は10〜100モル%であるが、より好ましくは20〜100モル%、特に好ましくは30〜90モル%である。

【0023】本発明の水洗トイレ用繊維液体清浄剤は、殺菌性、防汚性を著しく阻害しない限りにおいて、

(a)成分以外の他の水溶性重合体を含有していてもよい。

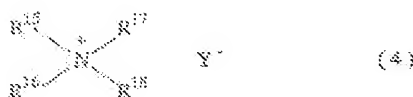
【0024】本発明の(a)成分は重量平均分子量が1,000〜6,000,000、好ましくは1,000〜1,000,000、特に好ましくは1,000〜100,000であり、この重量平均分子量はアセトニトリルと水の混合溶液（リン酸緩衝液）を展開溶媒とし、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーでポリエチレングリコールを標準物質として求めたものである。

【0025】(a)成分は、本発明の水洗トイレ用繊維液体清浄剤中に2〜35質量%、好ましくは3〜25質量%、最も好ましくは4〜15質量%含有される。

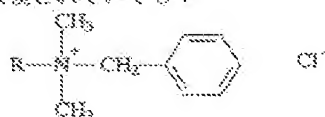
【0026】<(b)成分>本発明の(b)成分は、1つ以上、好ましくは1つ又は2つの4級アンモニウム基、及び1つ以上、好ましくは1つ又は2つの炭素数8〜16、好ましくは8〜14のアルキル基を有する化合物である。(b)成分の分子量は、1000未満、更に500以下が好ましい。このような化合物は(c)成分を清浄剤中に安定化させる作用を有する。また、(b)成分は(c)成分の安定化のために下記一般式(2)〜(4)で示される化合物が好ましく、かつ水溶性であることが好ましい。一般式(2)〜(4)の化合物のうち、水溶性のものは殺菌効果も有することから好ましい。なお、ここで水溶性とは、25℃の水1000gに溶解する量が1g以上、より好ましくは2g以上であることを示す。

【0027】

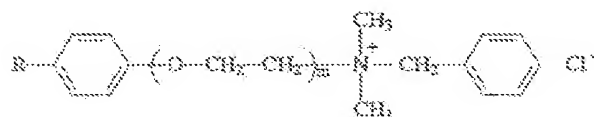
【化4】



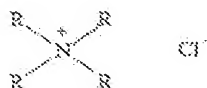
【0028】(式中、 $\text{R}^8$ 及び $\text{R}^{14}$ は、それぞれ独立して、炭素数6～16、好ましくは8～14のアルキル基又はアルケニル基、好ましくはアルキル基であり、 $\text{R}^{11}$ 及び $\text{R}^{12}$ は、それぞれ独立して、炭素数1～3のアルキル基又はヒドロキシアルキル基である。Xは芳香環又は $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ から選ばれるエステル基あるいはアミド基であり、 $\text{R}^{13}$ はXがエステル基又はアミド基である場合には水酸基で置換されていてもよい炭素数1～6のアルキレン基であ  
り、Xが芳香環の場合には、水酸基で置換されていても\*



(式中、Rは炭素数8～16のアルキル基を示す)



(式中、Rは直鎖でも分岐していてもよい炭素数8～12のアルキル基、mは平均1～5の数を示す。)



(式中、Rの一つ又は二つは、同一でも異なってもよい炭素数8～12のアルキル基を示し、残りはメチル基を示す。)

【0031】(b)成分は、本発明の水洗トイレ用濃縮液体清浄剤中に2～35質量%、好ましくは2～25質量%、最も好ましくは3～15質量%含有される。

【0032】また、本発明の水洗トイレ用濃縮液体清浄剤では、(a)成分/(b)成分の質量比は、1/10～2/1、更に1/2～2/1、特に1/1～8/5が好ましい。

【0033】<(c)成分>本発明の(c)成分は、分子中にスルホン酸基を1つ以上、好ましくは1～5つ、より好ましくは1～3つ有する着色料であり、「染料便

\*よい炭素数1～6のアルキレン基又は $-(\text{O}-\text{R}^{10})_m-$ である。ここで $\text{R}^{10}$ はエチレン基もしくはプロピレン基(好ましくはエチレン基)であり、kは平均1～10(好ましくは平均1～5)の数である。 $\text{R}^{13}$ は炭素数1～3のアルキレン基である。 $\text{R}^{15} \sim \text{R}^{18}$ はこれらのうちの1つ以上、好ましくは2つが炭素数8～18、好ましくは8～14のアルキル基であり、残りが炭素数1～3のアルキル基又はヒドロキシアルキル基である。また、mは0又は1の数である。さらに、 $\text{Y}^-$ は陰イオンであり、特にハロゲンイオン、硫酸イオン、炭素数1～3のアルキル硫酸イオン、炭素数1～3のアルキル基で置換されていてもよい芳香族スルホン酸イオンが好ましい。)

【0029】より好ましい(b)成分は上記一般式(2)又は(4)の化合物であり、最も好ましくは下記一般式の化合物である。下記一般式の化合物は、安定性のみならず、殺菌効果の点からも好ましい化合物である。

【0030】

【化5】

「染料」(有機合成化学協会編、丸善株式会社発行)に記載の直接染料、酸性染料、塩基性染料、媒染・酸性媒染染料、アゾイック染料、硫黄・硫黄染料、媒染染料、反応染料、油溶染料及び食品用染料から選ばれる染料のうちスルホン酸基を有するものが好ましく、より好ましくは酸性染料、塩基性染料、及び食品用染料、特に好ましくは酸性染料から選ばれる染料のうちスルホン酸基を有するものが好ましい。

【0034】具体的にはC.I. Acid Yellow 1、C.I. Acid Yellow 7、C.I. Acid Yellow 11、C.I. Acid Yellow 17、

C. I. Acid Yellow 23, C. I. Acid Yellow 25, C. I. Acid Yellow 29, C. I. Acid Yellow 36, C. I. Acid Yellow 38, C. I. Acid Yellow 40, C. I. Acid Yellow 42, C. I. Acid Yellow 44, C. I. Acid Yellow 76, C. I. Acid Yellow 98, C. I. Acid Yellow 99, C. I. Food Yellow 3, C. I. Acid Orange 1, C. I. Acid Orange 7, C. I. Acid Orange 8, C. I. Acid Orange 10, C. I. Acid Orange 10, C. I. Acid Orange 19, C. I. Acid Orange 20, C. I. Acid Orange 24, C. I. Acid Orange 28, C. I. Acid Orange 33, C. I. Acid Orange 41, C. I. Acid Orange 45, C. I. Acid Orange 51, C. I. Acid Orange 55, C. I. Acid Orange 74, C. I. Acid Red 1, C. I. Acid Red 6, C. I. Acid Red 8, C. I. Acid Red 9, C. I. Acid Red 13, C. I. Acid Red 14, C. I. Acid Red 18, C. I. Acid Red 26, C. I. Acid Red 27, C. I. Acid Red 32, C. I. Acid Red 35, C. I. Acid Red 37, C. I. Acid Red 42, C. I. Acid Red 52, C. I. Acid Red 80, C. I. Acid Red 82, C. I. Acid Red 83, C. I. Acid Red 85, C. I. Acid Red 88, C. I. Acid Red 89, C. I. Acid Red 97, C. I. Acid Red 105, C. I. Acid Red 111, C. I. Acid Red 114, C. I. Acid Red 115, C. I. Acid Red 132, C. I. Acid Red 134, C. I. Acid Red 145, C. I. Acid Red 154, C. I. Acid Red 155, C. I. Acid Red 158, C. I. Acid Red 180, C. I. Acid Red 183, C. I. Acid Red 184, C. I. Acid Red 186, C. I. Acid Red 198, C. I. Acid Red 249, C. I. Acid Red 265, C. I. Acid Blue 1, C. I. Acid Blue 7, C. I. Acid Blue 9, C. I. Acid Blue 15, C. I. Acid Blue 22, C. I. Acid Blue 23, C. I. Acid Blue 25, C. I. Acid Blue 27, C. I. Acid Blue 29, C. I. Acid Blue 40, C. I. Acid Blue 41, C. I. Acid Blue 43, C. I. Acid Blue 45, C. I. Acid Blue 59, C. I. Acid Blue 62, C. I. Acid Blue 74, C. I. Acid Blue 78, C. I. Acid Blue 80, C. I. Acid Blue 82, C. I. Acid Blue 83, C. I. Acid Blue 90, C. I. Acid Blue 92, C. I. Acid Blue 93, C. I. Acid Blue 100, C. I. Acid Blue 102, C. I. Acid Blue 103, C. I. Acid Blue 104, C. I. Acid Blue 113, C. I. Acid Blue 117, C. I. Acid Blue 120, C. I. Acid Blue 125, C. I. Acid Blue 127, C. I. Acid Blue 138, C. I. Acid Blue 158, C. I. Acid Blue 16を挙げることができる。本発明では貯蔵安定性の点から特にC. I. Acid Yellow 23, C. I. Food Yellow 3, C. I. Acid Red 27, C. I. Acid Red 18, C. I. Acid Red 52, C. I. Acid Red 49, C. I. Acid Blue 9, C. I. Acid Blue 74, C. I. Acid Green 5から選ばれる1種以上が好適である。これらの中でもC. I. Acid Blue 9及びC. I. Acid Blue 74がトイレの洗浄水に対してより低い濃度で安定に着色することが可能であるため最も好ましい。

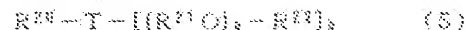
【0035】(c)成分は、本発明の水洗トイレ用濃縮液体洗浄剤中に0.1～2質量％、好ましくは0.2～1.5質量％、最も好ましくは0.5～1質量％含有される。

【0036】また、本発明の水洗トイレ用濃縮液体洗浄

剤では、(a)成分/(c)成分の質量比は、2/1～14/1、更に5/1～10/1、特に6/1～9/1が好ましい。

【0037】<その他の成分>本発明では貯蔵安定性を向上させる目的から非イオン界面活性剤及び両性界面活性剤(以下(d)成分という)から選ばれる1種以上を含有することが好ましい。非イオン界面活性剤としては下記一般式(5)の化合物及び/又は一般式(6)の化合物が防汚洗浄効果の点から好ましい。

【0038】



〔式中、 $R^{20}$ は、炭素数8～18、好ましくは10～16のアルキル基又はアルケニル基であり、 $R^{21}$ は炭素数2又は3のアルキレン基であり、好ましくはエチレン基である。 $R^{22}$ は、炭素数1～3のアルキル基、又は水素原子である。 $a$ は1～100、好ましくは3～80、より好ましくは5～40、特に好ましくは5～20の数を示す。 $T$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CON}-$ 又は $-\text{N}-$ であり、 $T$ が $-\text{O}-$ 又は $-\text{COO}-$ の場合は $b$ は1であり、 $T$ が $-\text{CON}-$ 又は $-\text{N}-$ の場合は $b$ は1又は2である〕。

【0039】 $R^{23}-(\text{O}R^{24})_cG_d \quad (6)$

〔式中、 $R^{23}$ は直鎖の炭素数8～16、好ましくは10～16、特に好ましくは10～14のアルキル基、 $R^{24}$ は炭素数2～4のアルキレン基、好ましくはエチレン基又はプロピレン基、特にエチレン基であり、 $G$ は還元糖に由来する残基、 $c$ は平均値0～6の数、 $d$ は平均値1～10、好ましくは1～5、特に好ましくは1～2の数を示す。〕。

【0040】一般式(5)の化合物の具体例として以下の化合物を挙げることができる。



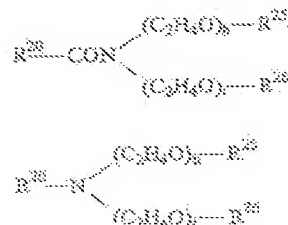
〔式中、 $R^{20}$ は前記の意味を示す。 $e$ は1～100、好ましくは5～20の数である。〕



〔式中、 $R^{20}$ は前記の意味を示す。 $f$ 及び $g$ はそれぞれ独立に1～20、好ましくは1～10の数であり、EOとプロピレンオキシドはランダムあるいはブロック付加体であってもよい。〕

【0041】

【化6】



【0042】〔式中、 $R^{20}$ は前記の意味を示す。 $h$ 及び $i$ はそれぞれ独立に0～40、好ましくは0～20の数



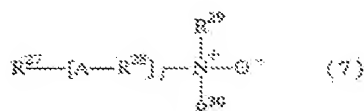
であり、 $n+1$ は1~20、好ましくは1~15の数である。 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1~3のアルキル基である。】

【0043】一般式(6)の化合物において、Gは還元糖に由来する残基であり、原料の還元糖としては、アルドースとケトースの何れであっても良く、また、炭素数が3~6個のトリオース、テトロース、ペントース、ヘキソースを挙げることができる。アルドースとして具体的にはアピオース、アラビノース、ガラクトース、グルコース、リキソース、マンノース、ガロース、アルドース、イドース、タロース、キシロースを挙げることができる、ケトースとしてはフラクトースを挙げることができる。本発明ではこれらの中でも特に炭素数5又は6のアルドペントースあるいはアルドヘキソースが好ましく中でもグルコースが最も好ましい。

【0044】両性界面活性剤としては下記一般式(7)の化合物、及び一般式(8)の化合物が好ましい。

【0045】

【化7】



【0046】【式中、 $R^{27}$ は炭素数8~16、好ましくは10~16、特に好ましくは10~14の直鎖アルキル基又はアルケニル基であり、 $R^{28}$ 、 $R^{29}$ は炭素数1~3のアルキル基又はヒドロキシアルキル基である。 $R^{30}$ は炭素数1~5、好ましくは2又は3のアルキレン基である。Aは $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-O-$ から選ばれる基であり、 $n$ は0又は1、好ましくは1の数である。】

【0047】

【化8】



【0048】【式中、 $R^{31}$ は炭素数9~23、好ましくは9~17、特に好ましくは10~16のアルキル基又はアルケニル基であり、 $R^{32}$ は炭素数1~6、好ましくは1~4、特に好ましくは2又は3のアルキレン基である。Bは $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-O-$ から選ばれる基であり、 $k$ は0又は1、好ましくは0である。 $R^{33}$ 、 $R^{34}$ は、炭素数1~3のアルキル基又はヒドロキシアルキル基、好ましくはメチル基、エチル基又はヒドロキシエチル基であり、 $R^{35}$ はヒドロキレン基で置換していてもよい炭素数1~5、好ましくは1~3のアルキレン基である。Dは $-COO^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-OSO_3^-$ から選ばれる基であり、特

に $-SO_3^-$ が目的の粘度に調整するために良好である。】

【0049】(d)成分としては、非イオン界面活性剤が好ましく、特に一般式(6)の化合物が貯蔵安定性の点から好適である。

【0050】(d)成分は、本発明の水洗トイレ用懸濁液体清浄剤中に5~40質量%、更に5~30質量%、特に10~25質量%含有されることが好ましい、さらに、(b)成分と(d)成分の質量比は、1/2~8/1、更に1/1~6/1、特に2/1~4/1が好ましい。

【0051】なお、本発明ではさらに洗淨効果を向上させる目的から陰イオン界面活性剤を含有することが可能であるが、安定性の点から、その含有量は(b)成分の質量1に対して1.0未満、特に0.75未満であることが好ましい。陰イオン界面活性剤としては炭素数10~15のアルキル基を有するアルキルベンゼンスルホン酸塩、炭素数8~14のアルキル硫酸エステル塩、炭素数8~14アルキル基と平均付加モル数1~5のオキシエチレン基とを有するポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩から選ばれる少なくとも1種の陰イオン界面活性剤が好適である。塩としてはナトリウム塩またはカリウム塩が好適である。

【0052】本発明では防汚洗淨効果及び貯蔵安定性のために溶剤(以下(e)成分という)を含有することが好ましい。(e)成分としては、溶解度パラメータが25~40 J/cm<sup>3</sup>なる値を有する水溶性溶剤が好ましい。ここで溶解度パラメータとはC. M. Hansenの3次元溶解度パラメータ(C. M. Hansen, J. Paint Technology, 39, 104, (1967))より算出した数値である。

【0053】(e)成分として置換される物質の溶解度パラメータ値としては25~40 J/cm<sup>3</sup>が好ましく、より好ましくは27~40 J/cm<sup>3</sup>である。より具体的に好ましい化合物としてはメタノール、エタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 3-ペンタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、グリセリン、分子量が2000以下のポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコールを挙げることができる、タンク内の水に対する溶解性の点から、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-ペンタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、グリセリンが好ましく、特にエチレングリコールおよびプロピレングリコールが最も好ましい。

【0054】(e)成分は、本発明の水洗トイレ用懸濁



液体清浄剤中に5〜60質量％、更に7〜40質量％、特に10〜35質量％含有されることが好ましい。また、(d)成分/(e)成分の質量比は、1/10〜4/1、更に1/5〜3/1、特に2/5〜8/5が好ましい。

【0055】本発明ではpH調整剤を使用してもよい。pH調整剤としては塩酸や硫酸などの無機酸、クエン酸、コハク酸、リンゴ酸、フマル酸、酒石酸、マロン酸、マレイン酸などの有機酸、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム、アンモニアやその誘導体、モノエタノールアミンやジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミン塩、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ剤を単独もしくは複合して用いても構わない。また、これらの酸剤とアルカリ剤を組み合わせて緩衝剤系として用いても構わない。

【0056】本発明の水洗トイレ用液体清浄剤は、20℃におけるpHが2〜12、更にはpH3〜11、特にpH5〜8であることが、防汚効果の点から望ましい。

【0057】本発明では防汚洗浄効果をさらに向上させる目的から、(I)トリポリリン酸、ピロリン酸、オルソリン酸、ヘキサメタリン酸及びこれらのアルカリ金属塩、(II)エチレンジアミン四酢酸、ヒドロキシミノ二酢酸、ジヒドロキシエチルグリシン、ニトリロ三酢酸、ヒドロキシエチレンジアミン三酢酸、ジエチレントリアミン四酢酸、トリエチレントトラミン六酢酸及びこれらのアルカリ金属塩もしくはアルカリ土類金属塩、(III)アミノトリスチレンホスホン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸、エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸、ジエチレントリアミンペンタメチレンホスホン酸、アミノトリスチレンホスホン酸、及びこれらのアルカリ金属塩もしくはアルカリ土類金属塩、(IV)ポリα-ヒドロキシアクリル酸及びそのアルカリ金属塩から選ばれる1種以上のキレート剤を添加することが好ましく、その比率は、本発明の水洗トイレ用濃縮液体清浄剤中、1〜20質量％、更に0.1〜10質量％が好ましい。

【0058】本発明の水洗トイレ用濃縮液体清浄剤は、貯蔵安定性を向上させる目的でハイドロトロブ剤を含有することができる。具体的に好ましい化合物としては炭素数1〜3のアルキル基が1〜3個置換したベンゼンスルホン酸又はその塩を挙げることができる。より具体的に好ましい例としては、p-トルエンスルホン酸、m-キシレンスルホン酸、p-クロロベンゼンスルホン酸、エチルベンゼンスルホン酸であり、塩を用いる場合にはナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩が好適である。これらの含有量は、本発明の水洗トイレ用濃縮液体清浄剤中、1〜10質量％、更に0.1〜5質量％が好適である。

【0059】本発明ではゲル化防止や粘度調整のためにポリアルキレングリコールを用いることができる。具体

例としては、ポリエチングリコールを標準としたときのゲルクルマトグラフィーによって求められた重量平均分子量が500〜20,000のポリプロピレングリコール及びポリエチレングリコールが好ましい。これらの含有量は、本発明の水洗トイレ用濃縮液体清浄剤中、0.01〜0.5質量％、更に0.05〜0.5質量％、特に0.1〜0.5質量％が好適である。

【0060】本発明の水洗トイレ用濃縮液体清浄剤には、上記成分の他に、本発明の性能を損なわない範囲で添加剤、例えば溶剤、香料、粘度調整剤、懸濁剤などを添加することができる。

【0061】本発明の水洗トイレ用濃縮液体清浄剤の使用形態は特に問わないが、一定量を自動または手動でトイレタンク内へ滴下させることが望ましい。トイレタンク内へ投入する際の該清浄剤の滴下量は、0.01〜2gが好ましく、より好ましくは0.01〜1g、最も好ましくは0.01〜0.5gである。

【0062】本発明の水洗トイレ用濃縮液体清浄剤は、水で希釈して使用されるが、希釈された溶液中の(a)成分の濃度が0.05〜15ppm、更に0.1〜10ppm、特に0.2〜7ppmとなるように調製されることが好ましい。

【0063】

【実施例】表1に示す水洗トイレ用濃縮液体清浄剤を調製し、その保存安定性及び防汚性(易洗浄性)について下記の方法により評価し、その結果を表1に併記した。

【0064】＜保存安定性の評価＞各種水洗トイレ用濃縮液体清浄剤を-10℃、0℃、20℃の恒温槽内で4週間静置させ、目視により溶液の安定性を下記基準で評価した。

【0065】(評価基準)

○：全ての保存温度において均一な溶液である

△：保存温度の何れかで少量の沈殿が析出している

×：保存温度の何れかで多量の沈殿が析出している。

【0066】＜防汚性(易洗浄性)の評価＞水洗トイレ用濃縮液体清浄剤0.1gを1000gの水に溶解させ、その溶液中に陶器タイルを5分間浸漬させた。この際、溶液は緩やかに攪拌させた。浸漬処理した陶器タイル(50mm×30mm×5mm)を充分に乾燥させた後、表面上にモデル汚れ(オレイン酸と菜種油を質量比で1:1で配合したもの)を0.5g、スポット状に滴下した。モデル汚れを滴下した陶器タイルを、モデル汚れが流れないように、水槽の底に静置し、陶器タイルに水が直接かからないように静かに水槽中に水を満たしていく。その際のモデル汚れが陶器タイル表面から除去される面積の割合を目視により判定し、次の5段階で評価した。なお、汚れ落ちの評価値は、10回の試験の平均値を採用した。

【0067】(評価基準)

5点：汚れ落ちが80%以上である

4点：汚れ落ちが60%以上80%未満である  
 3点：汚れ落ちが40%以上60%未満である  
 2点：汚れ落ちが20%以上40%未満である

\* 1点：汚れ落ちが20%未満である。

【0068】

\* 【表1】

		本発明品						比較品					
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
配合成分 (重量%)	(a) 重合体	5	5	7	8	5	7	5	5	5	5	5	5
	(b) 安定化剤1	5		5	5	5	5				5		
	安定化剤2		5										
	安定化剤3							5				5	
	安定化剤4								5				
	(c) G1Acid Blue 9	0.9	0.9	0.9	0.9			0.9	0.9	0.9			
	G1Acid Blue 74					0.9	0.9						0.9
	G1Acid Red 51											0.9	
	(d) 界面活性剤A	15	15	15		15		15	15	15	15		
	界面活性剤B				15		15						15
	エタノール	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	p-18エンスルホン酸ナトリウム	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	1-ドデシルジメチルアミン												
	1-ドデシルスルホン酸	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	水	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
	合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	pH(25℃)	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
	保存安定性	○	○	○	○	○	○	△	×	×	×	×	×
	防汚性	4.7	4.7	4.9	4.7	4.6	4.6	2.4	2.2	1.6	2.5	2.4	

G1Acid Blue 9はスルホン酸基を3つ有する染料である。

G1Acid Blue 74はスルホン酸基を2つ有する染料である。

G1Acid Red 51はスルホン酸基を有さない染料である。

【0069】表中の成分は以下のとおりである

- ・重合体：塩化ジアリルジメチルアンモニウム、マレイン酸及び二酸化硫黄の共重合体（塩化ジアリルジメチルアンモニウム／マレイン酸／二酸化硫黄＝100／40／10モル比、重量平均分子量22,000）
- ・安定化剤1：サニゾールC〔ココアルキルジメチルベンジルアンモニウムクロリド、花王（株）製〕
- ・安定化剤2：ジデシルジメチルアンモニウムクロリド

・安定化剤3：テトラブチルアンモニウムクロリド

・安定化剤4：ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロリド

・界面活性剤A：アルキルグルコシド〔直鎖アルキル基の炭素数が12と14の混合物、糖平均縮合度1.2（縮合度1と2の混合物）〕

・界面活性剤B：エチレンオキシドの平均付加モル数1.1、7のポリオキシエチレンラウリルエーテル

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

7-コード (参考)

C 1 1 D 17/08

C 1 1 D 17/08

(72) 発明者 顔 一朗

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

Fターム (参考) 4H003 AC05 AC08 AE04 BA13 BA25

DA06 EB04 EB22 EB24 EB28

ED02 ED28 FA12 FA15 FA34